

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053315

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 005 207.7

Filing date: 03 February 2004 (03.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 18 January 2005 (18.01.2005)

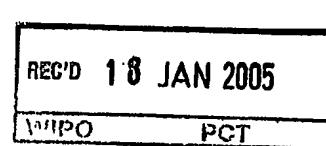
Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 005 207.7

**Anmeldetag:**

03. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis von
Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen**IPC:**

C 09 D, C 09 J, C 08 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen

Die Erfindung betrifft die Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton- und
5 Harnstoff-Aldehydharzen.

Strahlenhärtbare Beschichtungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an
Bedeutung gewonnen, da u.a. der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC)
dieser Systeme gering ist.

10 Die filmbildenden Komponenten sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und
deshalb niedrigviskos, so dass auf hohe Anteile organischer Lösemittel verzichtet werden
kann. Dauerhafte Beschichtungen werden erhalten, indem nach Applikation des
Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B.
15 Elektronenstrahlen oder UV-Licht initiierte Vernetzungsreaktionen gebildet wird.

Hartharze wie z.B. Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als
Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit,
Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen
20 Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und
Lösungviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u.a. als filmbildende
Funktionsfüllstoffe.

Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur
25 mit z. B. Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. Diese Vernetzungsreaktionen
werden üblicherweise thermisch eingeleitet bzw. beschleunigt.

Für strahlungsinitiierte Vernetzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen
Reaktionsmechanismen sind die Keton-Aldehydharze nicht geeignet.

Daher werden die Keton-Aldehydharze üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsstoff-Systemen z. B. als filmbildende, passive, d. h. nicht vernetzende Zusatzkomponente eingesetzt. Derartige Beschichtungen besitzen oft wegen der unvernetzten Harz-Anteile eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

5

WO 95/17476, DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben die Verwendung von Keton-Aldehyd- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlenhärtbaren Systemen. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

10

EP 0 902 065 beschreibt die Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Ketonen oder Aldehyden als Zusatzkomponente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

15

DE 24 38 712 beschreibt strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton- und Keton-Formaldehydharzen sowie polymerisierbaren Komponenten wie polyfunktionellen Acrylatestern mehrwertiger Alkohole. Dem Fachmann ist offensichtlich, dass eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehyd- und Ketonharze nur durch die Verwendung von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Harze mit einem hohen Ölgehalt z. B. zu unerwünschten Vergilbungen neigen und somit die Anwendung in qualitativ hochwertigen Beschichtungen beschränkt ist.

20

US 4,070,500 beschreibt die Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Komponente in strahlungshärtbaren Tinten.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlenhärtbare vernetzbare Harze zur Verwendung in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln zu finden, die dauerhafte und widerstandsfähige Beschichtungen, Dichtungen und Verklebungen ergeben, nach Vernetzung unlöslich sind sowie eine hohe Härte und Abriebfestigkeit und einen hohen Glanz sowie eine hohe Verseifungsstabilität besitzen.

Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden, in dem Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze mit ethylenisch ungesättigten Gruppierungen als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, 5 · Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln verwendet wurden.

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen als 10 · Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln eine Absenkung der Viskosität bewirkt, so dass auf niedermolekulare Bestandteile – insbesondere flüchtige, organische Lösemittel, die gegebenenfalls auch über 15 reaktive Gruppen verfügen können (sog. Reaktivverdünnner) – weitestgehend verzichtet werden kann, was aus umweltrelevanten und toxikologischen Gründen wünschenswert ist.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen als Hauptkomponente, Basiskomponente 20 · oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln bewirkt einen höheren Glanz und eine höhere Härte sowie Abriebfestigkeit, eine verbesserte Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit bei sehr hoher Verseifungsstabilität.

25 · Außerdem wird die Haftung auf Substraten wie z. B. Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen verbessert, wodurch der Schutz dieser Substrate erhöht wird, z. B. durch Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Auch wird die Zwischenschichthaftung erhöht, so dass die Haftung weiterer applizierter Schichten verbessert 30 · wird.

Die Pigmentbenetzung wird ebenso wie die Stabilisierung der Pigmente verbessert. Es ist möglich, gleiche Farborte und Farbstärken mit einer geringeren Menge Pigment zu erreichen, werden die erfundungsgemäßen Produkte verwendet. Dies ist nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen besonders interessant, da sowohl hochpreisige Pigmente als auch additive
5 Benetzungs- und Stabilisierungsmittel mindestens reduziert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im Wesentlichen enthaltend

A) mindestens ein Keton-Aldehydharz,
10 und/oder
B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz,
und
C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
15 Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

20 Gegenstand ist auch die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,
und/oder
B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,
25 mit
C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,
30 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren,

Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der strahlenhärtbaren Harze als Hauptkomponente,

5 Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken, insbesondere auf Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen.

Neben den strahlenhärtbaren Harzen können weitere Oligomere und/oder Polymere, 10 ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sein. In Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften und der Art der Anwendung kann die Menge der weiteren Oligomere und/oder Polymere zwischen 98 und 5 % betragen.

15 Außerdem können die strahlenhärtbaren Harze auch Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, granzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, 20 Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und Mattierungsmittel, enthalten. Die Menge variiert stark von Einsatzgebiet und Art des Hilfs- und Zusatzstoffes.

25 Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen näher beschrieben.

Als Ketone zur Herstellung der Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methylethyketon, tert.-Butylmethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, 30 Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in

Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden.

5

Im Allgemeinen können aber alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

10

Als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

15

Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

20

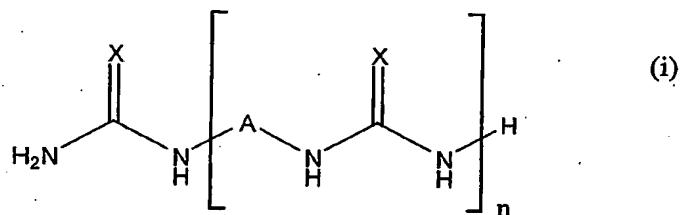
Besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die Komponente A) Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

25

Die Herstellung und die Monomere für Komponente B) sind in EP 0 271 776 beschrieben:

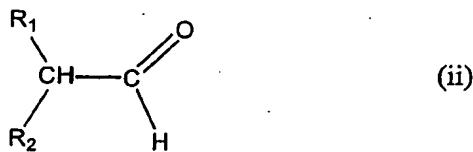
Als Komponente B) werden Harnstoff-Aldehydharze unter Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel (i)

30



in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylenrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)

5



10

in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste (z. B. Alkyl-, Aryl- und / oder Alkylarylreste) mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen und/oder Formaldehyd verwendet.

15

Geeignete Harnstoffe der allgemeinen Formel (i) mit n = 0 sind z. B. Harnstoff und Thioharnstoff, mit n = 1 Methylendiharnstoff, Ethyleneditharnstoff, Tetramethyleneditharnstoff und/oder Hexamethyleneditharnstoff sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Harnstoff.

20

Geeignete Aldehyde der allgemeinen Formel (ii) sind beispielsweise Isobutyraldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Isobutyraldehyd.

25

Im Allgemeinen sind alle Monomere, die in der Literatur zur Herstellung von Aldehydharnstoffharzen beschrieben sind, geeignet.

Typische Zusammensetzungen sind z. B. in DE 27 57 220, DE-OS 27 57 176 sowie EP 0 271 776 beschrieben.

30

Die der Erfindung zugrundeliegenden strahlenhärtbaren Harze werden durch polymeranaloge Umsetzung der Keton-Aldehydhärze und/oder der Harnstoff-Aldehydhärze in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit der Komponente C) erhalten. Geeignet als

Komponente C) sind Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylsäurederivaten wie z. B. (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylestern und/oder Anhydriden allein oder in Mischung. Darüber hinaus lassen sich strahlenhärtbare Harze erhalten durch Umsetzung der Keton-Aldehydharze und Harnstoff-Aldehydharze mit Isocyanaten, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, wie z. B. (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, wie z. B. Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutilisocyanat. Außerdem haben sich Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, und Diisocyanaten wie z. B. Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyldiethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan ($H_{12}MDI$), Isocyanatomethylmethylecyclohexyl-isocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischung als vorteilhaft erwiesen. Als Beispiele seien die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder $H_{12}MDI$ und/oder HDI genannt.

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan,

Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und HMDI, erhältlich sind.

- 5 Gegebenenfalls kann ein geeigneter Katalysator zur Herstellung der erfundungsgemäßen Harze eingesetzt werden. Geeignet sind alle in der Literatur bekannten Verbindungen, die eine OH-NCO-Reaktion beschleunigen, wie z. B. Diazabicyclooctan (DABCO) oder Dibutylzinnlaurat (DBTL).
- 10 Je nach Verhältnis der Edukte zueinander werden Harze erhalten, die gering bis hoch funktionell sind. Durch die Wahl der Edukte ist auch die Einstellung der späteren Härte des vernetzten Films möglich. Wird z. B. ein Hartharz wie das Cyclohexanon-Formaldehydharz mit α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat umgesetzt, werden Produkte höherer Härte erhalten als durch die Verwendung von (Meth)acrylethylisocyanat und/oder
- 15 Hydroxyethylacrylat-Isophorondiisocyanat-Addukten; die Flexibilität ist allerdings dann geringer. Auch hat sich gezeigt, dass die Reaktivität von sterisch wenig gehinderten ethylenisch ungesättigten Verbindungen – wie z. B. von Hydroxyethylacrylat – höher ist als bei solchen, die sterisch gehindert sind wie z. B. α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat.
- 20 Grundsätzlich ist der Einbau ethylenisch ungesättigter Gruppierungen auch schon bei der Herstellung der Keton-Aldehyd-/Harnstoff-Aldehyd-Harze denkbar. Über die anteilige Verwendung geeigneter Monomerer, wie z. B. polymerisierbare Ketone mit olefinischen Doppelbindungen, lassen sich beliebige Funktionalisierungsgrade einstellen. Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt in der eingeschränkten Verfügbarkeit geeigneter
- 25 Monomerbausteine.

Es ist auch möglich, einen Teil der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) durch weitere hydroxyfunktionalisierte Polymere wie z. B. hydroxyfunktionelle Polyether, Polyester und/oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können 30 Mischungen dieser Polymere mit den Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass zunächst auch Addukte der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharzen mit

z. B. hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern und/oder Polyacrylaten unter Verwendung von den oben genannten Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden können, die erst dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den „reinen“ Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen können hierdurch Eigenschaften, wie z. B.

5 Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

Die Herstellung der erfindung zugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in

10 Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze. Das organische Lösemittel kann dabei ggf. ebenfalls über ungesättigte Gruppierungen verfügen und wirkt dann direkt als Reaktivverdünner in der späteren Anwendung.

15 Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I
zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C) ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei

20 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform II
wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester

und/oder Polyacrylat die Verbindung C) ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei
5 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfundungsgemäßen Produktes erhalten wird.
10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform III wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung C) ggf. in
20 Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

25 Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfundungsgemäßen Produktes erhalten wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis 15 mol,
30 bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, ggf. in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiele

10 Herstellung eines strahlungsvernetzenden Harzes (UV 22):

Die Synthese erfolgt, indem 1 mol eines wasserfreien Cyclohexanon-Formaldehydharzes (Wassergehalt < 0,2 Gew.-%, OHZ = 105 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), Mn ~ 650 g/mol, gegen Polystyrol) mit 1,2 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1 : 1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % (auf Harz) Dibutylzinndilaurat 65%ig in Methoxypropylacetat in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80 °C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl unter 0,1 erreicht wird. Die erhaltende helle, klare Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von 11,5 Pa·s.

20

Anwendungsbeispiele

Als Basisharz (UV 20) diente ein Addukt aus Trimethylolpropan, IPDI, Terathane 650 sowie Hydroxyethylacrylat, 70%ig gelöst in MOP-Acetat, Viskosität 23 °C = 19,2 Pas.

25 Viskositäten der unterschiedlichen Systeme 50%ig in MOP-Acetat ohne Photoinitiator

Nummer BXXVII / xxx / 03	Mischungsverhältnis Feststoff	dyn. Viskosität 23°C
Mischungen		
481	A-UV 20	775 mPas
500	A-UV 20 : A-UV 22 = 95 : 5	715 mPas
501	A-UV 20 : A-UV 22 = 90 : 10	710 mPas
502	A-UV 20 : A-UV 22 = 80 : 20	590 mPas

Mit zunehmendem Anteil der erfindungsgemäßen Produkte sinkt die dynamische Viskosität der Formulierungen.

Zusammenfassung der ermittelten Lackdaten

5

Die Mischungen wurden mit Darocure 1173 versehen (Menge s. Tab.) und mit einem Rakel auf Metallbleche aufgezogen. Die Systeme sind lösemittelhaltig; deshalb wurde im Umluftofen 30 min bei 80 °C vorgetrocknet. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ausgehärtet (3x6 s).

10

Lack-Nr. BXXVII/xxx/03	Harz Misch. a.H.	1173 nfA.			Lackdaten					
		[% a.H.]	[%]	SD μ	GS / Tesa	HB	ET	HK	Verlauf	
481	A-UV 20	1,50	50,4	31-39	2B / 5B	n.m.	n.m.	38	minimal unruhig klebrig	
500	A-UV 20 95 A-UV 22 5	1,50	50,4	31-34	0-1B/ 5B	63	n.m.	39	ok	
501	A-UV 20 90 A-UV 22 10	1,50	50,4	27-32	0-1B/ 5B	67	n.m.	43	minimal unruhig	
502	A-UV 20 80 A-UV 22 20	1,50	50,4	26-31	0B/ 3B	73	>10,5	45	minimal unruhig	

1173 : Darocur 1173

Durch chemische Vernetzung der erfindungsgemäßen Produkte werden die Härte und die Haftung erhöht. Außerdem werden die Filme weniger klebrig und die Werte der Erichsentiefung werden verbessert.

Abkürzungen

DBTL: Dibutylzinnlaurat

20

ET: Erichsentiefung

HB: Buchholzhärte

HK: Pendelhärte nach König

IPDI: Isophorondiisocyanat

MOP-Acetat : Methoxypropylacetat

25

nfA.: nicht flüchtige Bestandteile

SD : Schichtstärke

Patentansprüche:

1. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im wesentlichen enthaltend
 - A) mindestens ein Keton-Aldehydharz,
5 und/oder
 - B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz,
und
 - C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
10 Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist,
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 15 2. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
 - A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,
und/oder
 - B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,
mit
 - C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
20 Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 25 3. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1 oder 2,
erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
 - A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,
und/oder

B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,
mit
C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist, und mindestens einem weiteren hydroxylfunktionalisierten Polymer.

4. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als weitere hydroxyfunktionelle Polymere Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat enthalten sind.

5. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 oder 4,
wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.

6. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 bis 5,
wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden.

7. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

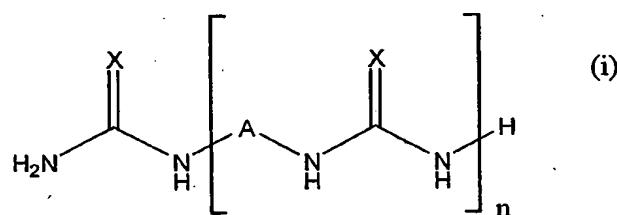
8. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, tert.-Butylmethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und

2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

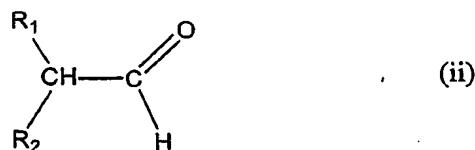
9. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.
10. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 9.
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.
11. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.
12. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
13. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.

14. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-
Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd
(Komponente A) eingesetzt werden.

15. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze, hergestellt unter Verwendung eines
Harnstoffes der allgemeinen Formel (i)



in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylenrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht,
mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)



in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen
stehen
und/oder
Formaldehyd, eingesetzt werden.

16. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von
Harnstoff und Thioharnstoff, Methylendiharnstoff, Ethyldiharnstoff,
Tetramethylendiharnstoff und/oder Hexamethylendiharnstoff oder deren Gemische

eingesetzt werden.

17. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von
Isobutyraldehyd, Formaldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und
2-Phenylpropanal oder deren Gemische eingesetzt werden.
18. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von
Harnstoff, Isobutyraldehyd und Formaldehyd
eingesetzt werden.
19. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.
20. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
21. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat,
(Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekulare Alkylester und/oder Anhydride
allein oder in Mischung eingesetzt werden.
22. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung
verfügen, bevorzugt (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-

isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutilisocyanat, eingesetzt werden.

5 23. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren
Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6
Kohlenstoffatome verfügen, mit Di- und/oder Polyisocyanaten eingesetzt werden.

10 24. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass Diisocyanate ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat,
Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiiso-
cyanat, Methylidiethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat,
Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat,
Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, z.B. wie
Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI),
Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1,6-
Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat
20 (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -
triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan
(H₁₂MDI), Isocyanatomethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-
Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-
Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆-XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan
25 (1,4-H₆-XDI) allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

25. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass Polyisocyanate, hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung,
Biuretisierung und/oder Urethanatisierung einfacher Diisocyanate, eingesetzt werden.

26. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:
1,5, bevorzugt 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit
Isophorondiisocyanat und/oder H₁₂MDI und/oder HDI eingesetzt werden.
27. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass 1 mol des Keton-Aldehydharzes und/oder Harnstoff-Aldehydharzes – bezogen auf
¹⁰ M_n – und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung eingesetzt werden.
28. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen wie Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken sowie in strahlungshärtenden Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und / oder Dicht- und Dämmstoffen.
¹⁵
29. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche für Metalle, Kunststoffe, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen.
²⁰
30. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass weitere Oligomere und / oder Polymere enthalten sind.
²⁵
31. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 30,
dadurch gekennzeichnet,
³⁰ dass weitere Oligomere und/oder Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle

und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind.

32. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

33. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 32,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die
ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff-
und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern,
Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln,
Entschäumern, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder Mattierungsmittel,
15 enthalten sind.

Zusammenfassung:

Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton- und Harnstoff-Aldehydharzen.

10



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (*day/month/year*)
21 March 2005 (21.03.2005)

To:

**DEGUSSA AG
Intellectual Property Management
Patente-Marken
Bau 1042 - pb 15
45764 Marl
ALLEMAGNE**

Applicant's or agent's file reference O.Z. 6299-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP04/053315	International filing date (<i>day/month/year</i>) 07 December 2004 (07.12.2004)
International publication date (<i>day/month/year</i>)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 03 February 2004 (03.02.2004)
Applicant	DEGUSSA AG et al

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 February 2004 (03.02.2004)	10 2004 005 207.7	DE	18 January 2005 (18.01.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Brasier Jerome Facsimile No. +41 22 338 89 75 Telephone No. +41 22 338 8394
Facsimile No. +41 22 740 14 35	